

有機溶媒電解質を用いた Li イオン電池の電極界面での溶媒和構造のオペランド測定における界面近傍での解析モデル構築

立教大学 理学部化学科 *

上野 那美

1. はじめに

Li イオン電池は EV、定置用蓄電、モバイル機器の中核技術であり、2025 年の EV 用電池導入量は前年比約 30%増、2020 年比で 7 倍超に拡大している¹。このように Li イオン電池の需要は拡大し続けており、さらなる高エネルギー密度、急速充電性能、長寿命、安全性、動作温度帯の拡大が求められている²。これらの性能は電極材料だけでなく、電極/電解液界面におけるイオン輸送、電荷移動、分解反応にも大きく支配される。電極材料については、正極酸化物、リン酸塩系材料、黒鉛、Si 系負極などを中心に様々な材料の検討が既に広く進められている³。一方で負極側では SEI、正極では CEI が形成されるが、電解液の分解を抑えるといった安定性、クーロン効率や長寿命化に寄与することが報告されている⁴。したがって、吸着状態や電極電位に加え、SEI/CEI 形成に先立つ電極界面近傍の溶媒和構造を理解することが重要である。溶媒和構造において特に重要な点はバルク領域と電極界面近傍の溶媒和構造が異なる点である。電極近傍では電位や吸着、電気二重層など様々な要因でバルクとは環境が異なることから Li⁺の第一溶媒和圏、アニオンや添加剤の局所濃縮状態などが、界面近傍の溶媒和構造に影響を及ぼす⁵。加えて充放電過程において電気化学反応を伴うことから構成成分自体もバルクとは大きく異なる。これまでの研究においても Li⁺溶媒和構造が電極界面での脱溶媒和に影響を及ぼすことが報告されている⁶。

このように、電池性能を左右する重要な情報は、電極からの影響を受ける数 nm～数十 nm の界面近傍領域に含まれている。この領域における溶媒和構造を理解することは電池の性能向上における合理的な設計指標の構築につながる。本研究で用いる減衰全反射遠紫外分光法（ATR-FUV 法、FUV 領域：140-200 nm）は、このようなナノ表面領域の観測に適した手法である⁷。遠紫外領域では、単結合に由来する許容電子遷移を観測できるため、ほとんど全ての電解液構成分子を観測対象とできる。そのため、電解液中の多様な分子種の電子状態変化を追跡できる点に特徴がある。

2. Li イオン電池の電極界面観測における課題

Li イオン電池の電極界面近傍の溶媒和構造を研究するための課題として、最も重要な点は直接観測が難しいという点がある。つまり電極/電解液界面は液体中に埋もれており、さらに界面特有の構造変化が現れる領域は数 nm～数十 nm 程度に限られるという問題がある。第 1 に数 nm～数十 nm の領域を観測可能な手法がほとんどなく、加えてバルク領域からの信号が支配的であることから界面領域の信号はバルク全体の情報に埋もれてしまい、分離が難しい。したがって、SERS、ATR-IR、和周波発生分光、XPS/HAXPES、軟 X 線吸収といった様々な手法を組み合わせるアプローチが取られている。第 2 に、界面付近の局所構造や組成は、電位、時間、サイクル回数に依存して変化するという点があげられる。こういった作動環境の違いによっては同一組成の電解質であっても電極界面に集まる Li⁺やアニオン、反応

によって生じる分解生成物が異なるためである。第3に電極界面への測定そのものの影響が明らかになっていない点がある。測定手法によっては、水分混入やX線照射などの影響により実際の電解質とは異なる組成となり、事実とは異なる電極界面の情報を見失う可能性がある。加えてモデル系と実電池との間のギャップが存在する。実電池は導電補助剤やバインダー、活物質などを含む複合材料であり、単純化したモデル系とは環境が異なる事が容易に想定される。

3. Li 塩添加時の各種溶媒における電子状態変化

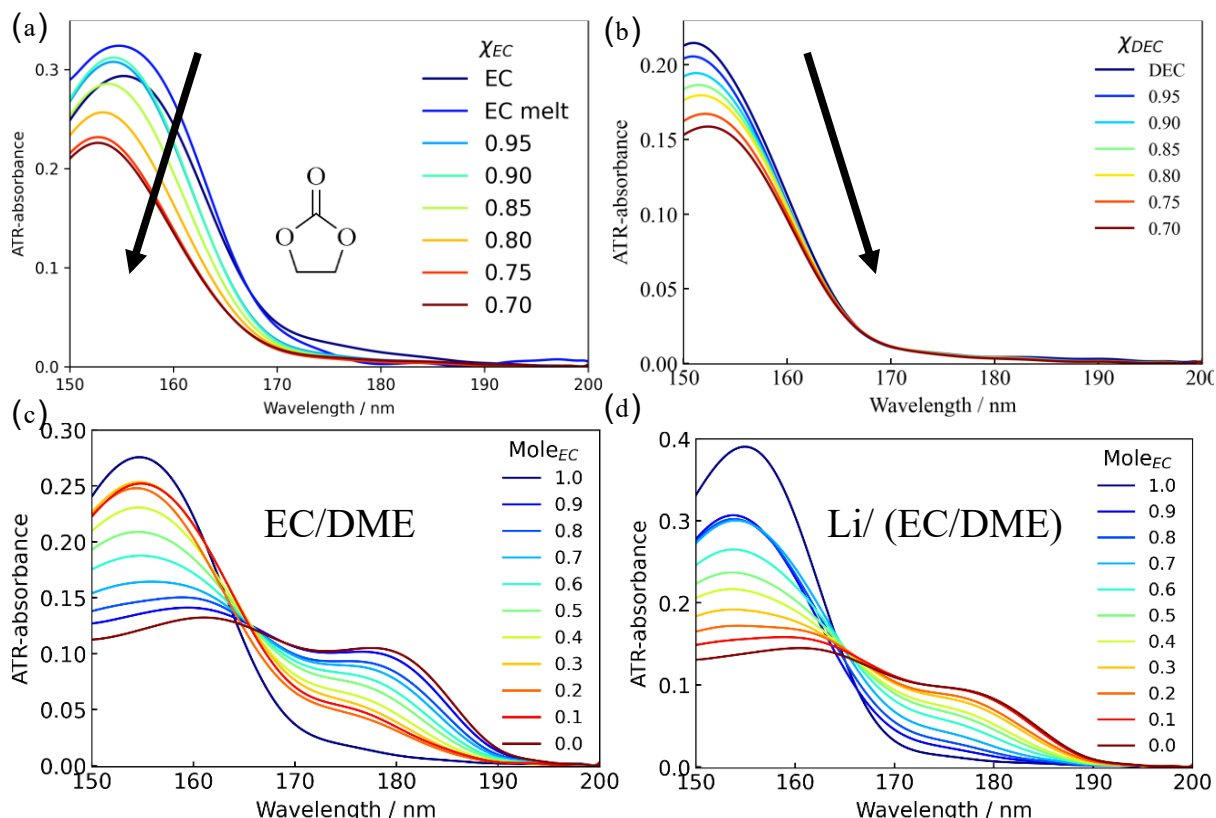


図1 様々な濃度のLi塩溶液とその純溶媒のATR-FUVスペクトル (a)EC、(b)DEC、(d)EC/DME、ならびに(c)混合比の異なるEC/DME溶液のATR-FUVスペクトル

本研究ではまず、電解質を構成する純溶媒、およびLi塩濃度の違いによる溶媒和構造の変化を調べた。純溶媒の電子状態を明らかにするため、複数の溶媒についてATR-FUVを用いて電子吸収スペクトルを測定した。その結果を図1に示した。図1の上部は単一溶媒系の、下部は混合溶媒系の結果を示した。Li塩添加時の吸光度変化に着目し両者を比べると、単一溶媒系では単純減少であるのに対し、混合溶媒系では塩の濃度に対し短波長側が比例せず、より複雑な変化を示していることが分かった。

これらの電子遷移はGaussianを用いたTD-DFT計算の結果と比較することで遷移の特徴を決定した。高濃度Li塩添加時には吸光度の大きな減少とピークシフトを示した。ピークシフトの方向は溶媒種によって異なり、エーテル系溶媒および環状カーボネートでは短波長シフトを示した一方、鎖状カーボネートでは長波長シフトを示した。カーボネート系溶媒間で逆方向のシフトを示した要因として、局所的な溶媒間相互作用および溶媒効果が関与していると考えた。そこで、二量体や三量体をはじめとする想定構造に加え、分極連続体モデル

(PCM) により溶媒効果を取り入れた量子化学計算を行い、実験値と比較した。図 2 には実験値と量子化学計算との比較を示した。

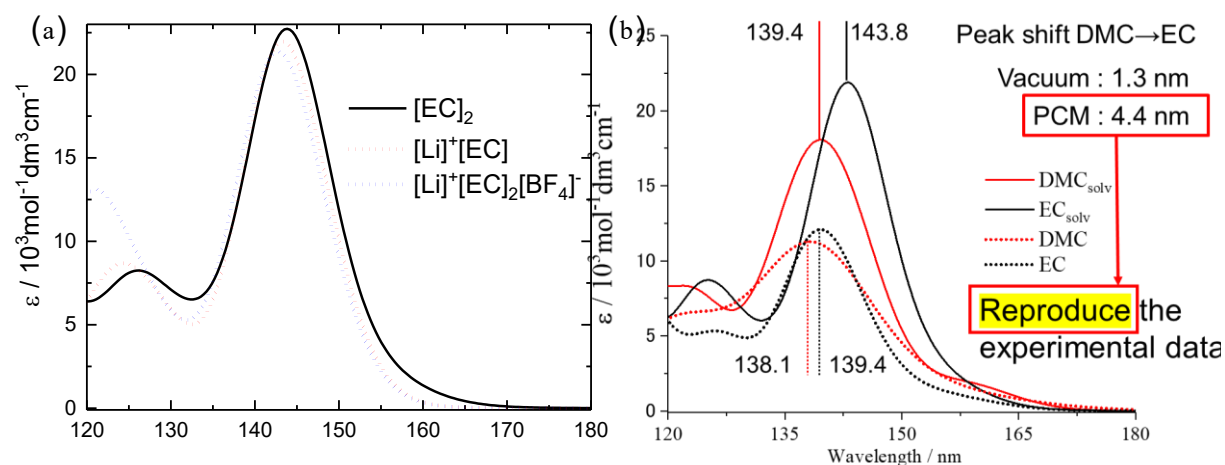


図 2 (a)他量体モデルを用いた量子化学計算によるシミュレーションスペクトル、(b) 純溶媒と Li^+ 溶媒和構造とのスペクトル変化に関する実験値と PCM 適用シミュレーションとの比較

図 2(a)に示すように 2 量体モデルを用いれば短波長シフト自体は再現されるものの、実験値(図 1 参照)と比較すればシフト量が極めて小さく、うまく実験を再現出来ていない事がわかった。溶媒和錯体を溶質モデルとし、PCM の連続媒質として実験で用いた溶媒を設定した場合に初めて環状カーボネートに見られた短波長シフトを再現することが出来た。図 2(b)からわかるように EC-DMC 間のピーク位置について両者ともに PCM を用いて計算したとき、4.4 nm の差が生じた。これは、実験値の差が 6.4 nm であることから真空孤立モデルの 1.3 nm に比べ大きく改善していることがわかった。2 量体モデルや 3 量体モデルで実験値の再現が十分でなかったことと併せ、これらのシフト方向の違いは溶媒の誘電率を含む連続媒質としての溶媒効果、つまり溶媒間の相互作用に強く左右されることを示唆している。

実験と量子化学計算との比較から鎖状、環状によらずカーボネート系溶媒において、純溶媒では溶媒分子の分子内励起のみが観測されていたのに対し、 Li 塩添加時には溶媒和構造の形成に伴って Li^+ への電荷移動遷移 (CT 遷移) が現れた。また、溶媒和殻外に存在するフリーな溶媒分子に由来する遷移の相対強度が低下した。これらの結果から、 Li 塩添加に伴う電子状態変化は、溶媒和種の形成とフリー溶媒分子の相対比低下に起因すると考えられる。

4. 多成分系電解質におけるスペクトル解析手法の検討

上記のように溶媒和の形成による電子状態変化を捉えられることが分かったことから、オペランド観測の実行に向けより定量的な分析を試みた。ATR-FUV スペクトルは非常にブロードであることから、波形分離が必須となる。まずは Li 塩濃度を既知のものとして MCR による分析を行った。この時、上記に示したように溶媒和した分子とフリーな分子の遷移が異なる位置に表れることから濃度並びに純スペクトルの形状が既知でない未知成分を考慮する必要が生じる。実験値とシミュレーションスペクトルからおおよその遷移波長を決定し、実験的に取得可能な純スペクトルで説明できない成分を未知成分として導入し、残差を低減する形で解析を試みた。これは図 3 に示す LiBF_4/PC の様な単純な単一溶媒・単一塩系では上

手く機能するが、溶媒を混合系にしたり、複数のアニオンを用いたりすることで上手く適用されなくなることが分かった。

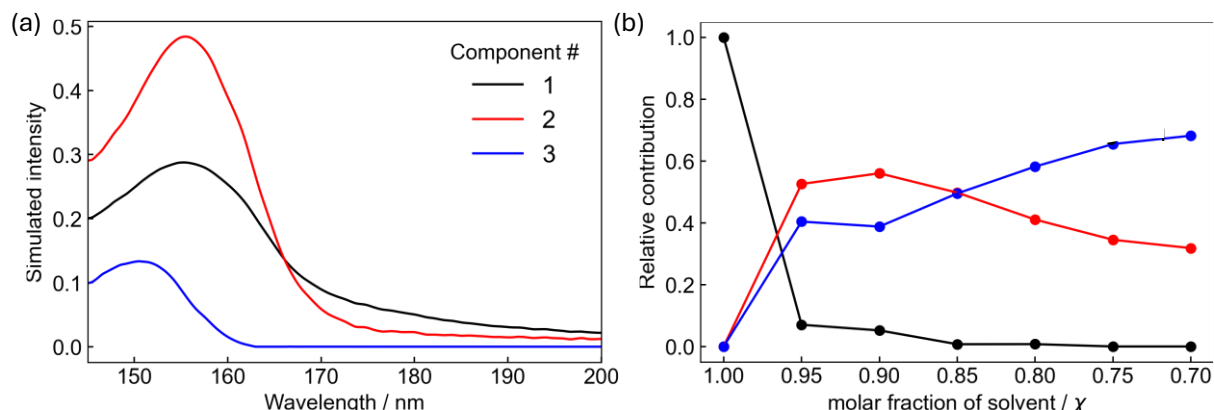


図 3 純溶媒ならびに様々な濃度の Li 塩溶液の ATR-FUV スペクトル (左)PC、右 (DMC)

単一溶媒系では図 3 に示すように未知成分とフリーPC の相対量比が Li 塩濃度の増加に伴って逆転するという、リーズナブルな結果を得ることができた。しかし混合溶液系では濃度変化に対して系統的な変化を示さず、意味のある解析とならなかった。ブロードな一つのバンドに対し 5 成分以上を想定し解析することが必要となることが要因である。さらに実際のオペランド分析では分解生成物が生じることからもこの分析手法の適用が難しいことが判断できる。つまり成分が過多になることで過適合が生じかねない。ピーク位置、組成の異なる成分を考慮して解析を行う必要があるが、ブロードなピークに対して多数の成分を用いることはこういった問題を引き起こすことがよく知られている。そこでラマン振動を加味しての解析も試みたが、ラマンスペクトルにおける強度変化やピークシフトの寄与が大きく、FUV スペクトルとの統合解析が容易ではないことが分かった。

このように、実際のオペランド実験系に適用する前段階で、定量的な成分分離には大きな解析上の課題が残ることが分かった。今後は、多数のスペクトルを取得し、AI による回帰分析を適用するなどさらなる改善を必要とする。

また、添加剤を含む系についても同様に、解析の複雑化という問題が生じる、もしくは添加量の少なさにより上手くその影響を捉えられないという問題がある事が判明した。ATR-FUV 自体は殆ど全ての分子の遷移を捉えられる強力な手法であるが、本件ではその包括的な感度が多成分系におけるスペクトル重畳を顕在化させ、解析上の課題として現れた。まずは単純な系において十分な知見を得ることが重要である。一方で、特定波長における相対的な吸光度変化を追跡することで、電位印加に伴う界面近傍の電子状態変化を検出できる可能性がある。そこで次に、オペランド化に向けた電気化学セルの構築と *in situ* 測定を試みた。

5. オペランド化に向けた3極式電気化学セルによる in situ 測定

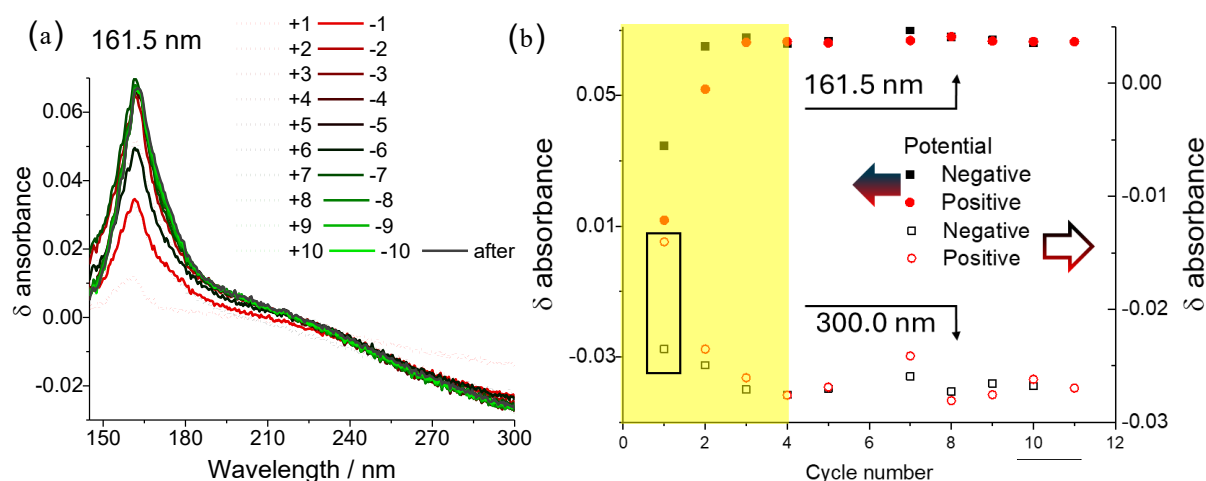


図4 (a) ATR-FUV スペクトルにおける LiBF_4/DMC 溶液の電気化学測定による吸光度変化、(b) 電位印加サイクルに対する吸光度変化プロット

本研究では、電極界面のオペランド測定への展開を目指し、まず電気化学測定システムの構築と、得られたシグナルの解析を行った。具体的には、開放型3極式セルを構築し、電位の印加に伴う変化を観察し、電気化学測定に伴う電解質の変化を遠紫外領域 (FUV 領域) の分光分析により追跡可能かどうかを検討した。アセチレンブラック (AB) を PVDF 中に分散させた薄膜をプリズム表面にスピコートして電極層として用い、ATR システムにより電極界面の変化を検出できる構成とした。

正負の電位を印加することによる電子状態の変化を測定した結果を図3にまとめた。まず負電位を印加して5分間静置した後にスペクトルを測定し、その後、正電位を印加して5分間静置した後に同様の測定を行った。この正負電位印加とスペクトル測定を数サイクル繰り返し、得られた吸光度変化を図4に示した。この図から負電位を印加した際に吸光度が増加し、正電位を印加すると僅かに減少するが元の吸光度には戻らないという事がわかった。やがて吸光度の変化はサイクル3程度で飽和した。これらの結果から、少なくとも3サイクル目までの間に、電位印加によって誘起される界面近傍の構造変化を捉えられていると考えられる。また正負の挙動差ならびに変化が飽和することから電位印加により電極界面近傍で Li^+ 、アニオン、溶媒分子、またはイオン対の局所濃縮・配向が生じ、その緩和が比較的遅い可能性が示唆された。このような緩和の遅い、準安定な溶媒和構造は実電池系における界面反応や SEI 形成過程にも関連する可能性が考えられる。

このように本手法が、実電池系への展開を見据えた電気化学分光分析手法として有効である可能性が示唆された。一方で、本手法をオペランド分析へ発展させるためには、電位応答が顕著に現れる特徴波長を特定し、その波長における吸光度変化を連続的に追跡する必要がある。そのため、実装に向けては、前述したスペクトル分離および帰属の課題を解決することが不可欠である。

6. まとめ

本研究では、Li イオン電池の電極/電解液界面における溶媒和構造の理解を目的として、減衰全反射遠紫外分光法（ATR-FUV 法）を用いた電解液構成分子の電子状態解析を行った。まず、純溶媒および Li 塩添加系の ATR-FUV スペクトルを測定し、TD-DFT 計算と比較することで、Li 塩添加に伴う吸光度変化やピークシフトが、溶媒和構造の形成、Li⁺への電荷移動遷移、およびフリーな溶媒分子の相対比低下に起因することを示した。これにより、ATR-FUV 法が電解液中の溶媒和状態変化を電子状態の観点から捉えられる手法であることが確認された。

一方で、多成分系電解質への展開では、ATR-FUV 法の包括的な分子感度により多数の電子遷移が重畳し、MCR などによる定量的な成分分離には大きな解析上の課題が残ることが明らかとなった。特に、混合溶媒、複数アニオン、添加剤、分解生成物を含む系では、未知成分の増加に伴う過適合や帰属の不確かさが問題となることが分かった。この結果は、ATR-FUV 法の有効性と同時に、オペランド解析へ展開する際に必要となる解析手法上の課題を明確にした点で重要である。

さらに、オペランド化に向けた基礎検討として、開放型 3 極式電気化学セルを用いた *in situ* 測定を行った。その結果、電位印加に伴う吸光度変化が観測され、電極界面近傍におけるイオン、溶媒分子、またはイオン対の局所濃縮・配向変化を捉えている可能性が示された。以上より、ATR-FUV 法は多成分系解析に課題を残す一方で、電極界面近傍の電子状態変化を追跡する表面分析手法として有効であり、特徴波長の選定、スペクトル分離、機械学習の解析の導入により、今後のオペランド電気化学分光分析への展開が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、天野工業技術研究所様から多大なご支援を頂きました。本研究は天野工業技術研究所様の主催される研究助成(前期)によって遂行しました。ここに記して厚く謝意を示します。

参考文献

1. IEA. Global EV Outlook 2026. International Energy Agency, Paris, 2026.
2. Grey, C. P.; Hall, D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision. *Nature Communications* 2020, 11, 6279. DOI: 10.1038/s41467-020-19991-4.
3. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* 2015, 18, 252–264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
4. Gauthier, M. et al. Electrode–electrolyte interface in Li-ion batteries: current understanding and new insights. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2015, 6, 4653–4672. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b01727.
5. Zhang, W. et al. Engineering a passivating electric double layer for high performance lithium metal batteries. *Nature Communications* 2022, 13, 2029. DOI: 10.1038/s41467-022-29761-z.
6. Fan, Z. et al. Solvation structure dependent ion transport and desolvation mechanism for fast-charging Li-ion batteries. *Chemical Science* 2024, 15, 17161–17172. DOI: 10.1039/D4SC05464D.
7. Ozaki, Y.; Morisawa, Y.; Tanabe, I. ATR-far-ultraviolet spectroscopy: a challenge to new σ chemistry. *Chemical Society Reviews* 2024, 53, 1730–1768. DOI: 10.1039/D3CS00437F.